



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ :</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">G01N 27/56</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/09933</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 1989 (19.10.89)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00174</p><p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1989 (21.03.89)</p><p>(30) Prioritätsdaten: P 38 11 713.4 8. April 1988 (08.04.88) DE</p><p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).</p><p>(72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WIEDENMANN, Hans-Martin [DE/DE]; Brucknerstr. 20, D-7000 Stuttgart 1 (DE). SCHNEIDER, Gerhard [DE/DE]; Holdergasse 26, Wohnung 84, D-7141 Schwieberdingen (DE). BAYHA, Kurt [DE/DE]; Untere Gasse 28, D-7141 Oberriexingen (DE).</p></td><td style="width: 50%; vertical-align: top;"><p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p><p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p></td></tr></table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00174</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1989 (21.03.89)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 38 11 713.4 8. April 1988 (08.04.88) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WIEDENMANN, Hans-Martin [DE/DE]; Brucknerstr. 20, D-7000 Stuttgart 1 (DE). SCHNEIDER, Gerhard [DE/DE]; Holdergasse 26, Wohnung 84, D-7141 Schwieberdingen (DE). BAYHA, Kurt [DE/DE]; Untere Gasse 28, D-7141 Oberriexingen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00174</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1989 (21.03.89)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 38 11 713.4 8. April 1988 (08.04.88) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WIEDENMANN, Hans-Martin [DE/DE]; Brucknerstr. 20, D-7000 Stuttgart 1 (DE). SCHNEIDER, Gerhard [DE/DE]; Holdergasse 26, Wohnung 84, D-7141 Schwieberdingen (DE). BAYHA, Kurt [DE/DE]; Untere Gasse 28, D-7141 Oberriexingen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PLANAR POLAROGRAPHIC PROBE FOR DETERMINING THE λ VALUE OF GASEOUS MIXTURES</p> <p>(54) Bezeichnung: PLANARE POLAROGRAPHISCHE SONDE ZUR BESTIMMUNG DES λ-WERTES VON GASGEMISCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A planar polarographic probe for determining the λ value of gaseous mixtures, in particular exhaust fumes from internal combustion engines, has at least the following units: a pump cell (A), a diffusion unit (B) with a diffusion resistance arranged upstream of a pump electrode of the pump cell (A) and if necessary a heating unit (C). The diffusion resistance of the diffusion unit (B) is formed by a porous sintered mould incorporated in the unsintered probe. With this polarographic probe a sensor can be easily built and finished with a highly reproducible diffusion resistance.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird eine planare polarographische Sonde zur Bestimmung des λ-Wertes von Gasgemischen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren mit mindestens folgenden Einheiten: einer Pumpzelle (A), einer Diffusionseinheit (B) mit einem Diffusionswiderstand vor einer Pumpelektrode der Pumpzelle (A) sowie gegebenenfalls einer Heizeinheit (C) vorgeschlagen, bei der der Diffusionswiderstand der Diffusionseinheit (B) durch einen in die ungesinterte Sonde eingefügten, porös sinternden Formkörper gebildet wird. Eine derartige polarographische Sonde ermöglicht einen einfachen und besonders fertigungsgerechten Aufbau eines Sensors mit erhöhter Reproduzierbarkeit des Diffusionswiderstandes.</p>				
<p>7 5 4 1 2 6 8 12 10 9 13 11 21 17 19 17 16 22 14 19' 20</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 -

Planare polarographische Sonde zur Bestimmung des
 λ -Wertes von Gasgemischen

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einer planaren polarographischen Sonde nach der Gattung des Hauptanspruchs. Bei derartigen polarographischen Sonden, die nach dem Diffusionswiderstandsprinzip arbeiten, wird der Diffusionsstrom bei einer konstanten, an den beiden Elektroden der Sonde anliegenden Spannung oder der Diffusionsgrenzstrom gemessen. Dieser Strom ist in einem bei Verbrennungsvorgängen entstehenden Abgas von der Sauerstoffkonzentration solange abhängig, wie die Diffusion des Gases zur Pumpelektrode die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion bestimmt. Es ist bekannt, derartige, nach dem polarographischen Meßprinzip arbeitende polarographische Sonden in der Weise aufzubauen, daß sowohl Anode als auch Kathode dem zu messenden Gas ausgesetzt sind, wobei die Kathode eine Diffusionsbarriere aufweist.

Die bekannten polarographischen Sonden dienen in der Regel zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen, der das Verhältnis "Gesamtsauerstoff/zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs benötigten Sauerstoff" des in einem Zylinder verbrennenden Luft/Kraftstoffgemisches bezeichnet, wobei die Sonden den Sauerstoffgehalt des Abgases über eine elektrochemische Potentialänderung ermitteln.

- 2 -

Aufgrund einer vereinfachten und kostengünstigen Herstellungsweise hat sich in der Praxis in den letzten Jahren die Herstellung von in Keramikfolien- und Siebdrucktechnik herstellbaren Sonden und Sensorelementen durchgesetzt.

In einfacher und rationeller Weise lassen sich planare polarographische Sonden ausgehend von plättchen- oder folienförmigen sauerstoffleitenden Festelektrolyten, z. B. aus stabilisiertem Zirkondioxid, herstellen, die beidseitig mit je einer inneren und äußeren Pumpelektrode mit dazugehörigen Leiterbahnen beschichtet werden. Die innere Pumpelektrode befindet sich dabei in vorteilhafter Weise im Randbereich eines Diffusionskanals, durch den das Meßgas zugeführt wird, und der als Gasdiffusionswiderstand dient.

Aus der DE-OS 35 43 759 sowie den EP-A O 142 992, O 142 993, O 188 900 und O 194 082 sind ferner Sensorelemente und Detektoren bekannt, denen gemein ist, daß sie jeweils eine Pumpzelle und eine Sensorzelle aufweisen, die aus plättchen- oder folienförmigen sauerstoffleitenden Festelektrolyten und zwei hierauf angeordneten Elektroden bestehen und einen gemeinsamen Diffusionskanal aufweisen.

Ein gewisser Nachteil bekannter polarographischer Sonden und Sensorelemente besteht darin, daß der vordere, dem zugeführten Meßgas zugewandte Teil der inneren Pumpelektrode stärker als der hintere, dem zugeführten Meßgas abgewandte Teil der Pumpelektrode beansprucht wird. Dies führt zu einer hohen Elektrodenpolarisation, die eine hohe Pumpspannung erfordert. Letztere wiederum birgt die Gefahr einer Elektrolytzersetzung im Bereich der inneren Pumpelektrode in sich.

In der DE-OS 37 28 618 wird daher vorgeschlagen, in einem Sensorelement für polarographische Sonden zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen mit einem auf O^{2-} -Ionen leitenden plättchen- oder folienförmigen Festelektrolyten angeordneten äußeren und

- 3 -

inneren Pumpelektroden, von denen die innere Pumpelektrode auf dem plättchen- oder folienförmigen Festelektrolyten in einem Diffusionskanal für das Meßgas angeordnet ist, sowie mit Leiterbahnen für die Pumpelektroden, in dem Diffusionskanal auf der der inneren Pumpelektrode gegenüberliegenden Seite mindestens eine zweite innere Pumpelektrode anzuordnen, die mit der ersten inneren Pumpelektrode kurzgeschlossen ist.

Nachteilig an bekannten planaren polarographischen Sonden ist ferner, daß ihre Herstellungsweise oft kompliziert und daher aufwendig ist, daß der Diffusionswiderstand bei nachfolgenden Prozeßschritten unkontrollierbar beeinflußt und, daß damit die Reproduzierbarkeit des Diffusionswiderstandes unbefriedigend ist und daß weiter dessen Beständigkeit unter scharfer Beanspruchung im Abgas von Verbrennungsmotoren unzureichend ist.

Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße polarographische Sonde mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat demgegenüber den Vorteil, daß sie einen einfachen und damit fertigungsgerechten Aufbau eines Sensors ermöglicht,

daß der Diffusionsbereich der Sonde gegenüber Veränderung bei nachfolgenden Prozeßschritten, z. B. Rißbildung oder Deformation durch Laminieren, Stanzen, Schneiden, Sintern usw. im Gegensatz zu siebgedruckten Diffusionssystemen weitestgehend unempfindlich ist,

daß eine erhöhte Reproduzierbarkeit des Diffusionswiderstandes erreicht wird,

daß eine direkte, definierte Einflußnahme auf die Sensorcharakteristik über die Auslegung des porös sinternden Formkörpers möglich ist,

- 4 -

daß die Anordnung der Gaszuführungsöffnung unabhängig vom Diffusionswiderstand variabel ist,

daß das Elektrodendesign in weiten Grenzen variabel ist und
daß schließlich die Möglichkeit zu einer Erweiterung zum Breitbandsensor gegeben ist.

Die erfindungsgemäße planare polarographische Sonde läßt sich anstelle bekannter Sonden planarer Struktur verwenden. Die erfindungsgemäße Sonde kann somit als Magersensor für Dieselmotoren, und als solches in ein übliches Sensorgehäuse, z. B. des aus den DE-OS 32 06 903 und 35 37 051 bekannten Typs eingebaut und zur Messung des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses in einem mageren Abgas verwendet werden.

Die erfindungsgemäße polarographische Sonde kann jedoch auch außer der Pumpzelle zusätzlich noch eine Nernstzelle (Konzentrationszelle) aufweisen, die mit einem zusätzlichen Luftreferenzkanal versehen ist und deren eine Elektrode im Bereich der Pumpelektrode im Diffusionskanal der Pumpzelle angeordnet ist und deren andere Elektrode sich im Luftreferenzkanal befindet.

Eine erfindungsgemäße planare polarographische Sonde läßt sich gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung in einfacher und vorteilhafter Weise durch Zusammenlaminieren und Sintern einer Pumpzelle (A) aus einer ersten Festelektrolytfolie mit mindestens einer äußeren Pumpelektrode und mindestens einer inneren Pumpelektrode mit einer Diffusionseinheit (B) aus einer zweiten Festelektrolytfolie und einer dritten, gegebenenfalls zu einer Heizereinheit (C) ausgebildeten Festelektrolytfolie herstellen.

Erfindungsgemäß verwendet man dabei als Diffusionseinheit (B) eine Festelektrolytfolie mit einer eine Diffusionszone bildenden Öffnung, in die ein bei Sintertemperatur porös sinternder Form-

- 5 -

körper eingefügt wird. In vorteilhafter Weise verwendet man als Diffusionseinheit (B) eine Festelektrolytfolie, aus der eine die Diffusionszone bildende Öffnung ausgestanzt worden ist, in die ein aus einer porös sinternden Folie ausgestanzter Folienabschnitt eingefügt wird. Als besonders vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, als porös sinternde Folieneinlage eine Einlage aus keramischem Material mit einem thermischen Ausdehnungsverhalten zu verwenden, der dem Ausdehnungsverhalten der verwendeten Festelektrolytfolien entspricht oder zumindest nahekommt. Vorzugsweise verwendet man eine Folieneinlage aus dem keramischen Material, aus dem auch die die Sonde aufbauenden Festelektrolytfolien bestehen, wobei die Porosität der Einlage durch Zusatz von Porenbildnern erzeugt werden kann, die beim Sinterprozeß verbrennen, sich zersetzen oder verdampfen. Typische Porenbildner, die verwendet werden können, sind z. B. Thermalrußpulver, Kunststoffe, z. B. auf Polyurethanbasis, Salze, z. B. Ammoniumcarbonat und organische Substanzen, wie z. B. Theobromin und Indanthrenblau. Derartige Porenbildner werden dem porös sinternden Material, z. B. dem zur Herstellung einer porös sinternden Folie verwendeten Ausgangsmaterial in einer solchen Menge zugesetzt, daß ein Material mit einer Porosität von 10 bis 50 % anfällt. Der mittlere Porendurchmesser, der durch die Teilchengröße des verwendeten Porenbildners bestimmt werden kann, liegt vorzugsweise bei etwa 5 bis 50 µm.

Als vorteilhaft hat es sich ferner erwiesen, wenn man eine porös sinternde Einlage verwendet, deren Durchmesser etwas kleiner und deren Dicke etwas größer als die Dicke der zur Herstellung der Diffusionseinheit verwendeten Folie ist. Hierdurch wird ein sicheres Einfügen des porös sinternden Formkörpers in die vorbereitete Öffnung in der Folie der Diffusionseinheit sowie die Ausbildung eines guten Verbundes zwischen Pumpzelle (A), Diffusionseinheit (B) und Heizereinheit (C) im gesinterten Zustand gewährleistet.

- 6 -

Als vorteilhaft hat es sich ferner erwiesen, wenn der äußere Durchmesser des Elektroden-Layouts etwas kleiner gehalten wird als der Durchmesser der Diffusionszone. Dadurch wird gewährleistet, daß die innere Pumpelektrode innerhalb der porösen Diffusionsbarriere liegt. Als zweckmäßig hat es sich ferner erwiesen, wenn der Durchmesser der Diffusionszone 75 % der Breite der polarographischen Sonde nicht übersteigt.

Die Zufuhr des Meßgases kann über ein Diffusionsloch in der Pumpzelle (A), ein Diffusionsloch in der Heizereinheit (C) oder aber auch über die Diffusionseinheit (B) erfolgen. Im letzteren Falle enthält die polarographische Sonde kein Diffusionsloch. Die Diffusionsvorgänge finden in diesem Falle direkt über die porös sinternde Diffusionseinlage statt, die seitlich angeschnitten ist.

Der beim Sinterprozeß der polarographischen Sonde porös sinternde Formkörper kann den gesamten Raum der Aussparung in der Folie der Diffusionseinheit (B) einnehmen oder auch nur einen Teil hiervon, wie in den später folgenden Beispielen von vorteilhaften Ausführungsformen erfindungsgemäßer Sonden gezeigt wird. So ist es beispielsweise möglich, den beim Sinterprozeß der polarographischen Sonde porös sinternden Formkörper, z. B. vor dem Ausstanzen aus einer porös sinternden Folie, mit einer im Vorsinterbereich verbrennbaren, verdampfbaren oder zersetzbaren Substanz, wie z. B. Theobromin oder Indanthrenblau, z.B. im Siebdruckverfahren zu beschichten. Bei Verwendung eines solchen Formkörpers entsteht beim Sinterprozeß zwischen der inneren Pumpelektrode und der Einlage ein Spalt, der eine partielle Abdeckung der Pumpelektrode durch den porös sinternden Formkörper verändert.

Der beim Sinterprozeß der polarographischen Sonde porös sinternde Formkörper kann gegebenenfalls eine zentrale Bohrung aufweisen. Die Verwendung eines solchen Formkörpers kann dann besonders vorteilhaft sein, wenn die Zufuhr des Meßgases in die

- 7 -

Diffusionszone über ein Diffusionsloch in der Heizereinheit (C) und/oder Pumpzelle (A) erfolgt. In diesen Fällen befindet sich am Ende des Diffusionsloches keine poröse Diffusionseinlage. Auf diese Weise wird zusätzlich eine Verschmutzung des porös sinternden Formkörpers im Diffusionslochgrund verhindert.

Die Pumpzelle (A) und die Heizereinheit (C) besitzen einen Aufbau, wie er für planare polarographische Sonden bekannt ist.

Die Pumpzelle (A) besteht somit im wesentlichen aus einer Festelektrolytfolie mit einer äußeren Pumpelektrode und einer inneren Pumpelektrode sowie den dazugehörigen Leiterbahnen und Durchkontaktierungen. Elektroden und Leiterbahnen sind dabei durch eine Isolation, z. B. auf Al_2O_3 -Basis gegenüber der Festelektrolytfolie isoliert. Die äußere Pumpelektrode ist mit einer porösen Schutzschicht (Engobe) bedeckt. Die Pumpzelle (A) wird mittels eines interlaminaren Binders üblicher bekannter Zusammensetzung mit der Diffusionseinheit (B) zusammenlaminiert.

Die Heizereinheit (C) besteht im wesentlichen aus einer weiteren Festelektrolytfolie mit ausgestanzten Durchkontaktierungslöchern, einer den Heizer gegenüber der Festelektrolytfolie isolierenden Schicht, dem eigentlichen Heizer, einer Isolationschicht über dem Heizer, Heizeranschlüssen und einer Isolation für die Heizeranschlüsse. Weitere Einzelheiten des Aufbaues von Pumpzelle (A) und Heizereinheit (C) ergeben sich aus der später folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen erfindungsgemäßer polarographischer Sonden.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen polarographischen Sonde erfolgt durch Zusammenlaminieren von Pumpzelle (A), Diffusionseinheit (B) und Heizereinheit (C) sowie gegebenenfalls weiteren Einheiten, wie z. B. einer Nernstzelle, indem man die Pumpzelle (A)

- 8 -

und die Einheiten (B) und (C) unter Druck zusammenfügt und anschließend bei Sintertemperaturen im Bereich von 1300 bis 1550 °C sintert.

Weist die erfindungsgemäße polarographische Sonde gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung zusätzlich eine Nernstzelle (N) auf, so ist deren eine Elektrode in vorteilhafter Weise im Bereich der Pumpelektrode hinter dem den Diffusionswiderstand bildenden porös sinternden Formkörper angeordnet, und somit dem Abgas ausgesetzt, während die andere Elektrode der Nernstzelle mit einem üblichen Metall/Metalloxid-Referenzkörper bzw. einem Referenzgas, vorzugsweise mit Luft, in einem Referenzkanal, in Verbindung steht.

Eine als Breitbandsensor ausgeführte polarographische Sonde nach der Erfindung besteht somit in vorteilhafter Weise aus mindestens folgenden Einheiten:

- der Pumpzelle (A),
- der Diffusionseinheit (B),
- der Nernstzelle (N) aus zwei Festelektrolytfolien, wovon die eine Folie die Abgaselektrode und den Referenzkanal und die andere Folie die Referenzelektrode beinhaltet und
- der Heizereinheit (C), wobei die Diffusionseinheit (B) eine Durchkontaktierung zur Nernst-Abgaselektrode aufweist und die Heizereinheit (C) eine Durchkontaktierung zur Nernst-Referenzelektrode.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen polarographischen Sonden eignen sich bekannte O^{2-} -Ionen leitende Festelektrolytfolien auf Basis von Oxiden vierwertiger Metalle, wie insbesondere ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 und ThO_2 mit einem Gehalt an zweiwertigen Erdalkalioxiden und/oder vorzugsweise dreiwertigen Oxiden der seltenen Erden. In typischer Weise können die Folien zu etwa 50 bis 97 Mol-% aus ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 oder ThO_2 und zu 50 bis 3 Mol-% aus CaO, MgO oder SrO und/oder Oxiden der seltenen

- 9 -

Erden und insbesondere Y_2O_3 bestehen. In vorteilhafter Weise bestehen die Festelektrolytfolien aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 . In zweckmäßiger Weise liegt die Dicke der verwendeten Folien bei 0,1 bis 0,6 mm.

Die Pumpelektroden und die dazugehörigen Leiterbahnen können in üblicher bekannter Weise ausgehend von Pasten auf Edelmetallbasis, insbesondere Platinbasis oder Edelmetall-Cermetbasis, insbesondere Platin-Cermetbasis auf die in vorteilhafter Weise partiell mit einer isolierenden Schicht versehenen Festelektrolytfolien aufgedruckt werden. Das Layout der Pumpelektroden wird an die Ausführungsform der Diffusionseinheit angepaßt.

In entsprechender Weise kann bei der Herstellung der Heizeinheit (C) der Heizer auf eine zuvor isolierte Festelektrolytfolie aufgedruckt werden. Ein entsprechendes Heizer-Layout ermöglicht das Stanzen oder Bohren von Diffusionslöchern ohne Beschädigung der Heizleiterbahn. Die Abdichtung des Heizers kann mittels auf die Folie aufgedruckter Rahmen erfolgen, wie später noch im einzelnen gezeigt werden wird.

Zeichnung

In der Zeichnung sind besonders vorteilhaft Ausführungsformen von erfindungsgemäßen polarographischen Sonden beispielsweise dargestellt. Den dargestellten Sonden ist gemein, daß sie aus mindestens drei Folieneinheiten aufgebaut sind, nämlich

der Pumpzelle (A);
der Diffusionseinheit (B) und
der Heizeinheit (C) sowie gegebenenfalls
einer Nernstzelle (N).

Im einzelnen sind dargestellt in:

- Fig. 1: das Layout einer 1. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;
- Fig. 2: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer polarographischen Sonde gemäß Fig. 1;
- Fig. 3: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer polarographischen Sonde gemäß Fig. 1 mit Luftspalt zwischen innerer Pumpelektrode und poröser Folien-einlage;
- Fig. 4: das Layout der Pumpzelle (A) einer 2. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;
- Fig. 5: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer planaren polarographischen Sonde gemäß Fig. 4;
- Fig. 6: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer 3. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;
- Fig. 7: das Layout der Pumpzelle (A) einer 4. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;
- Fig. 8: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer planaren polarographischen Sonde gemäß Fig. 7;
- Fig. 9: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer 5. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;
- Fig. 10: ein Querschnitt durch die Diffusionszone einer 6. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;

- 11 -

Fig. 11: das Layout der Einheiten (A) und (B) einer 7. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung;

Fig. 12: ein Längsschnitt durch die Diffusionszone einer planaren polarographischen Sonde gemäß Fig. 12;

Fig. 13: das Layout einer 8. Ausführungsform einer planaren polarographischen Sonde nach der Erfindung, die außer einer Pumpzelle (A), einer Diffusionseinheit (B) und einer Heizereinheit (C) eine Nernstzelle (N) aufweist und somit einen Breitbandsensor darstellt;

Fig. 14: ein Querschnitt durch die Diffusionszone eines Breitbandsensors gemäß Fig. 13;

Fig. 15: ein Längsschnitt durch die Diffusionszone eines Breitbandsensors gemäß Fig. 13.

Gemäß der in den Fig. 1 und 2 schematisch dargestellten 1. Ausführungsform ist die Pumpzelle (A) aufgebaut aus der Festelektrolytfolie 1 mit ausgestanztem Durchkontaktierungsloch 2; der Isolation 4, der äußeren Pumpelektrode 5, der inneren Pumpelektrode 6 und der Schutzschicht (Engobe) 7. Zur Verbindung mit der Diffusionseinheit (B) dient eine Schicht aus einem interlaminaren Binder 8. Die Elektroden weisen, wie dargestellt, jeweils eine Leiterbahn und Anschlüsse auf.

Die Diffusionseinheit (B) besteht aus der Festelektrolytfolie 9 mit ausgestanzter Diffusionszone 10, dem Formkörper 11 und den Schichten 12 und 13 aus interlaminarem Binder.

Die Heizereinheit (C) besteht aus der Festelektrolytfolie 14 mit ausgestanzten Kontaktierungsöffnungen 15 und ausgestanztem Diffusionsloch 22, der Heizerisolation 16, dem Rahmen 17 und 17',

- 12 -

dem Heizer 18, der Heizerisolation 19 und 19' sowie den Heizerschläuchen 20. Die Heizereinheit (C) ist über die Schicht 21 aus interlaminaem Binder mit der Diffusionseinheit (B) zusammenlaminiert.

Die in Fig. 3 im Querschnitt dargestellte Ausführungsform einer weiteren polarographischen Sonde nach der Erfindung unterscheidet sich von der Ausführungsform gemäß Fig. 1 und 2 lediglich dadurch, daß zu ihrer Herstellung ein porös sinternder Formkörper verwendet wurde, der aus einer porös sinternden Folie ausgestanzt wurde, die zuvor mit einer im Vorsinterbereich verbrennbaren, zersetzbaren oder verdampfbaren Substanz, z. B. Theobromin oder Indanthrenblau beschichtet worden war. Infolgedessen enthält die Sonde bei sonst identischem Aufbau zwischen der inneren Pumpelektrode 6 und dem porösen Formkörper 11 einen Spalt 23.

Die in den Fig. 4 und 5 schematisch dargestellte 2. Ausführungsform unterscheidet sich von der 1. Ausführungsform lediglich im Elektroden-Layout. Auch im Falle dieser 2. Ausführungsform kann zwischen der inneren Pumpelektrode 6 und der porösen Diffusionseinlage 11 ein Spalt 23 vorhanden sein.

Die in Fig. 6 schematisch dargestellte 3. Ausführungsform einer polarographischen Sonde nach der Erfindung unterscheidet sich von der Ausführungsform gemäß Fig. 4 und 5 lediglich dadurch, daß sie einen mittig gelochten, porös sinternden Formkörper 11 aufweist, so daß sich am Ende des Diffusionsloches 22 keine Diffusionseinlage befindet.

Bei der in den Fig. 7 und 8 schematisch dargestellten 4. Ausführungsform einer Sonde nach der Erfindung befindet sich das Diffusionsloch 22 nicht in der Heizereinheit (C) sondern in der Pumpzelle (A).

Die in Fig. 9 schematisch dargestellte 5. Ausführungsform einer polarographischen Sonde nach der Erfindung unterscheidet sich von der 4. Ausführungsform gemäß Fig. 7 und 8 lediglich dadurch, daß sie einen mittig gelochten porös sinternden Formkörper als Einlage enthält.

Bei der in Fig. 10 schematisch dargestellten 6. Ausführungsform einer polarographischen Sonde nach der Erfindung erstreckt sich das Diffusionsloch 22 durch die gesamte Sonde.

Im Falle der in den Fig. 11 und 12 schematisch dargestellten 7. Ausführungsform einer polarographischen Sonde nach der Erfindung weist die Sonde kein Diffusionsloch auf. In diesem Falle erstreckt sich die Diffusionszone 10 der Diffusionseinheit (B) über das Sensorende hinaus. In abgewandelter Weise kann das Elektroden-Layout, z. B. auch dem Elektroden-Layout der in Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsform entsprechen.

Bei der in den Fig. 13 bis 15 schematisch dargestellten 8. Ausführungsform einer polarographischen Sonde nach der Erfindung handelt es sich im Gegensatz zu den in den Figuren 1 bis 12 schematisch dargestellten Ausführungsformen erfindungsgemäßer polarographischer Sonden um eine zu einem Breitbandsensor ausgebildete polarographische Sonde, die sich im wesentlichen dadurch von den zuvor beschriebenen polarographischen Sonden unterscheidet, daß sie zusätzlich zur Pumpzelle (A), zur Diffusionseinheit (B) und zur Heizereinheit (C) eine Nernstzelle (N) aufweist.

Die Pumpzelle (A) besteht aus der Festelektrolytfolie 1 mit ausgestanztem Diffusionsloch 22 und ausgestanztem Durchkontaktierungsloch 2, der äußeren Pumpelektrode 5 mit einem Trimmwiderstand, der inneren Pumpelektrode 6, den Isolationen 8 und 8', Rahmen 17 und 17', der Abdichtschicht 24 aus interlaminaem Binder und der porösen Schutzschicht (Engobe) 7 auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Basis.

- 14 -

Die Diffusionseinheit (B) besteht aus der Festelektrolytfolie 9 mit ausgestanzter Diffusionszone 10 und ausgestanztem Durchkontaktierungsloch 2, den Schichten 12 und 13 aus interlamina-rem Binder, dem porösen Formkörper 11 und dem elektrisch leitenden Verbindungspin 25 aus Pt-Paste zur inneren Pump-
elektrode 6.

Die Nernstzelle (N) wird gebildet aus der Festelektrolytfolie 26 mit ausgestanztem Referenzluftkanal 28 und aufgedruckter Meßelektrode (Nernstzelle) 29, der Festelektrolytfolie 27 mit Durchkontaktierungsloch 2, der Referenzelektrode 30 sowie den Schichten 31, 32 und 33 aus einem üblichen interlamina-rem Binder.

Die Heizereinheit (C) ist aufgebaut aus der Festelektrolyt-
folie 14 mit Durchkontaktierungslöchern 2, dem Heizer 18, den Isolationen 16, 16' und 19', Rahmen 17, 17', Anschlüssen 20 für den Heizer 18 und die Referenzelektrode 30, der Schicht 34 aus üblichem interlamina-rem Binder sowie dem elektrisch leitenden Verbindungspin 35 aus Pt-Paste zur Referenzelektrode 30.

Beispiel

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen polarographischen Sonde soll am Beispiel der in den Figuren 1 und 2 schematisch dargestellten Sonde näher beschrieben werden.

Zur Herstellung der Pumpzelle (A) wurde eine im ungesinterten Zustand etwa 0,3 mm dicke Festelektrolytfolie 1 aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 durch Aufbringen von etwa 15 bis 20 μm starken Al_2O_3 -Schichten 4 und 8 auf beide Seiten der Festelektrolytfolie 1 isoliert. Danach wurde ein Durchkontaktierungs-

- 15 -

loch 2 für den Leiterbahnanschluß der inneren Pumpelektrode 6 ausgestanzt. Nach Erzeugung der Durchkontaktierung wurden die äußere und die innere Pumpelektrode 5 bzw. 6 nebst dazugehörigen Leiterbahnen unter Verwendung einer üblichen Pt-Cermet-Paste aufgedruckt. Zum Zwecke der Durchkontaktierung wurde das Durchkontaktierungsloch 2 mit einer elektrisch leitenden Pt/ Al_2O_3 -Cermetschicht versehen. Auf die die innere Pumpelektrode 6 aufweisende Seite der Festelektrolytfolie 1 wurde dann eine Schicht 8 aus einem üblichen interlaminaeren Binder aus YSZ-Bindermasse aufgedruckt.

Zur Herstellung der Diffusionseinheit (B) wurde eine zweite, im ungesinterten Zustand etwa 0,3 mm dicke Festelektrolytfolie 9 aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 beidseitig mit Binderschichten 12 und 13 aus YSZ-Bindermasse bedruckt, worauf eine kreisrunde Diffusionszone 10 mit einem Durchmesser von 3,85 mm ausgestanzt wurde.

Aus einer weiteren 0,3 mm dicken, porös sinternden Festelektrolytfolie auf Basis von mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 mit einer Porosität von 20 - 30 % wurde ein kreisrunder Formkörper 11 eines Durchmessers von 3,8 mm ausgestanzt und in die Diffusionszone 10 der die Diffusionseinheit (B) bildenden Festelektrolytfolie 9 eingefügt.

Zur Herstellung der Heizereinheit (C) wurden auf eine dritte, im ungesinterten Zustand 0,3 mm dicke Festelektrolytfolie 14 aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 Isolierungen 16 und 19' auf Al_2O_3 -Basis zur Isolierung des Heizers 18 und der Heizerauschlüsse 20 sowie ein Rahmen 17 aus interlaminaeren Binder aufgedruckt. Daraufhin wurden die Durchkontaktierungslöcher 15 ausgestanzt. Die Durchkontaktierungslöcher 15 wurden mit einer Al_2O_3 -Isolationsschicht sowie darüber mit einer elektrisch leitenden Pt/ Al_2O_3 -Cermetschicht versehen. Danach wurden der Heizer 18 unter Verwendung einer Pt/ Al_2O_3 -Cermetpaste, eine Al_2O_3 -Iso-

- 16 -

lationsschicht 19 sowie ein Rahmen 17' aus interlaminaem Binder aus YSZ-Bindermasse aufgedruckt. Anschließend wurde auf die Isolationsschicht 19 eine Schicht 21 aus einem interlaminaem Binder aufgebracht. Abschließend wurde das Diffusionsloch 22 gestanzt oder gebohrt.

Nach dem Zusammenlaminieren der drei Einheiten (A), (B) und (C) wurde der erhaltene Verbundkörper bei einer Temperatur im Bereich von 1400 °C gesintert.

Die hergestellte polarographische Sonde wurde in ein Gehäuse des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten Typs eingesetzt und zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen verwendet. Es wurden ausgezeichnet reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung einer erfindungsgemäßen polarographischen Sonde maschinell im Mehrfachnutzen. In vorteilhafter Weise liegt die Breite der Sonde bei etwa 4 bis 6 mm. Der Elektrodendurchmesser beträgt dabei in vorteilhafter Weise 3 bis 4 mm, z. B. 3,6 mm.

P a t e n t a n s p r ü c h e

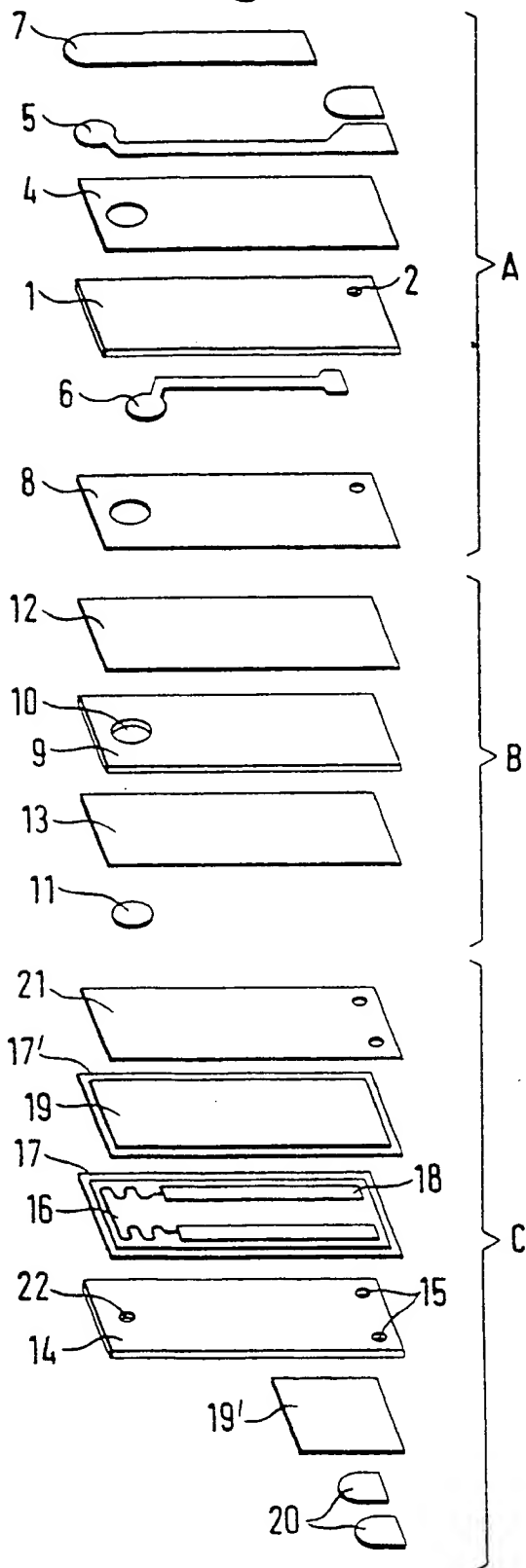
1. Planare polarographische Sonde zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren mit mindestens folgenden Einheiten: einer Pumpzelle (A), einer Diffusionseinheit (B) mit einem Diffusionswiderstand vor einer Pumpelektrode der Pumpzelle (A) sowie gegebenenfalls einer Heizereinheit (C), dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionswiderstand der Diffusionseinheit (B) durch einen in die ungesinterte Sonde eingefügten, porös sinternden Formkörper (11) gebildet wird.
2. Polarographische Sonde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mindestens drei Festelektrolytfolien aufgebaut ist, nämlich einer ersten, die Pumpzelle (A) bildenden Festelektrolytfolie, die eine äußere und eine innere Pumpelektrode, von denen die innere Pumpelektrode auf der Festelektrolytfolie in einer Diffusionszone für das Meßgas angeordnet ist, sowie Leiterbahnen für die Pumpelektroden aufweist, einer zweiten, die Diffusionseinheit (B) bildenden, eine Diffusionszone aufweisenden Festelektrolytfolie und einer dritten, gegebenenfalls zu einer Heizereinheit (C) ausgebildeten Festelektrolytfolie, und daß die Diffusionszone (10) durch eine Aussparung in der mit der ersten Festelektrolytfolie (1) und der dritten Festelektrolytfolie (14) zusammenlaminieren zweiten Festelektrolytfolie (9) im Bereich der inneren Pumpelektrode (5) gebildet wird, in die ein beim Sinterprozeß der Sonde porös sinternder Formkörper (11) eingefügt ist.
3. Polarographische Sonde nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte zu einer Heizereinheit (C) ausgebildete Festelektrolytfolie (14) und/oder die erste zu einer Pumpzelle (A) ausgebildete Festelektrolytfolie ein Diffusionsloch (22) für den Zutritt des Meßgases in die Diffusionszone (10) aufweist.

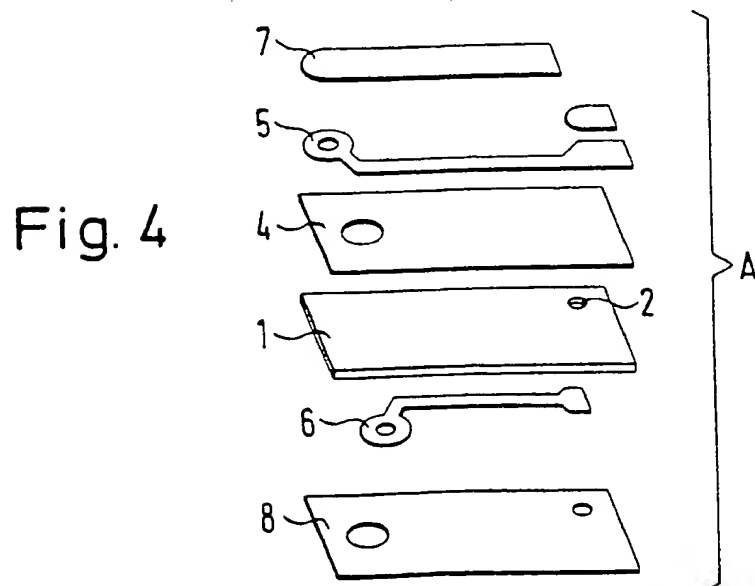
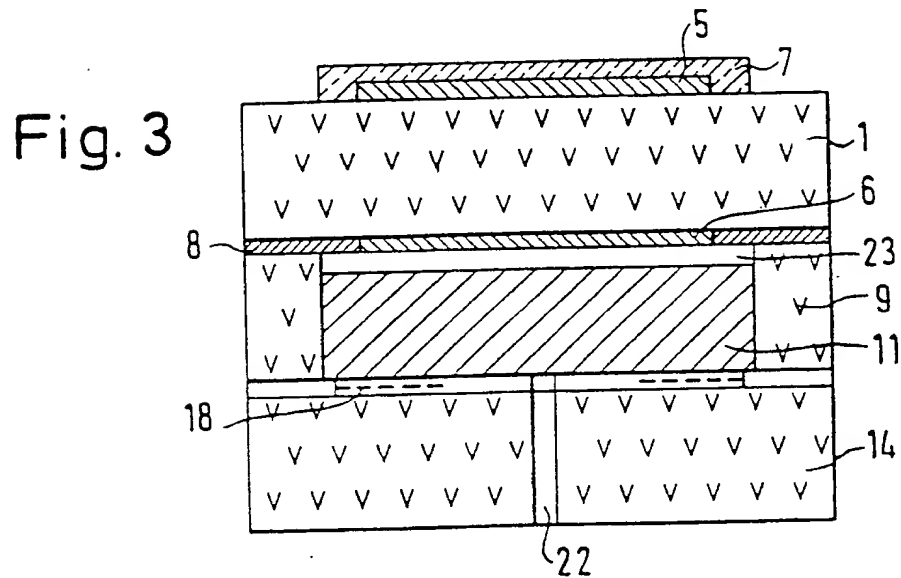
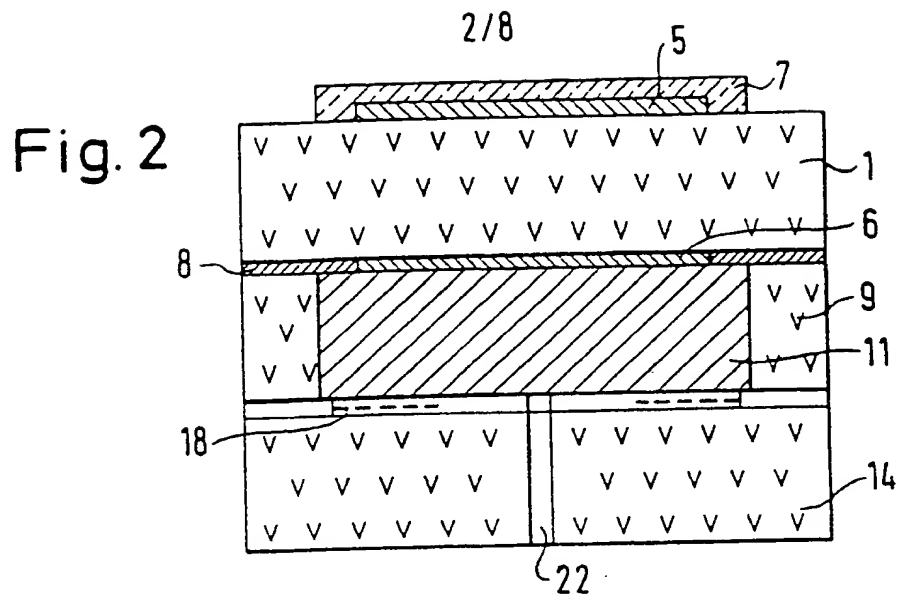
4. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper (11) in der Diffusionszone (10) aus einem porös gesinterten Keramikmaterial besteht.
5. Polarographische Sonde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper (11) aus einem porös gesinterten Keramikmaterial besteht, das mindestens zum überwiegenden Teil aus ZrO_2 und/oder Al_2O_3 gebildet wird.
6. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper (11) in der Diffusionszone (10) aus einem aus einer porös sinternden Keramikfolie erhaltenen Blättchen besteht.
7. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper (11) die Diffusionszone (10) in der zweiten Festelektrolytfolie (9) voll ausfüllt.
8. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen der inneren Pump-elektrode (5) und dem Formkörper (11) ein Luftspalt befindet.
9. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte, zu einer Heizer-einheit (C) ausgebildete Festelektrolytfolie (14) ein Diffusionsloch (22) für den Zutritt des Meßgases in die Diffusionszone (10) aufweist und daß der Formkörper (11) aus einem eine zentrale Bohrung aufweisenden Blättchen besteht.
10. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser des porös gesinterten Formkörpers (11) 5 bis 50 μm beträgt.

11. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die die Sonde aufbauenden Festelektrolytfolien aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 bestehen.
12. Polarographische Sonde nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Nernstzelle (N) aufweist, deren eine Elektrode im Bereich der Pumpelektrode hinter dem den Diffusionswiderstand bildenden porös sinternden Formkörper (11) angeordnet ist, und somit dem Abgas ausgesetzt ist, während die andere Elektrode der Nernstzelle mit einem Metall/Metalloxid-Referenzkörper bzw. einem Referenzgas, vorzugsweise mit Luft, in einem Referenzkanal in Verbindung steht.
13. Verfahren zur Herstellung einer planaren polarographischen Sonde nach Ansprüchen 1 bis 12, bei dem man eine erste, eine Pumpzelle (A) bildende Festelektrolytfolie mit einer äußeren und einer inneren Pumpelektrode mit einer zweiten, eine Diffusionseinheit (B) bildenden Festelektrolytfolie sowie mit einer dritten, gegebenenfalls eine Heizereinheit (C) bildenden Festelektrolytfolie und gegebenenfalls mit weiteren, eine Nernstzelle (N) bildenden Festelektrolytfolien zusammenlaminiert und das Laminat durch Erhitzen sintert, dadurch gekennzeichnet, daß man als zweite, die Diffusionseinheit (B) bildende Festelektrolytfolie (9) eine Folie verwendet, aus der zunächst eine die Diffusionszone (10) bildende Öffnung ausgestanzt wurde, in die ein bei Sinter-temperatur porös sinternder Formkörper (11) eingefügt worden ist.

1/8

Fig. 1





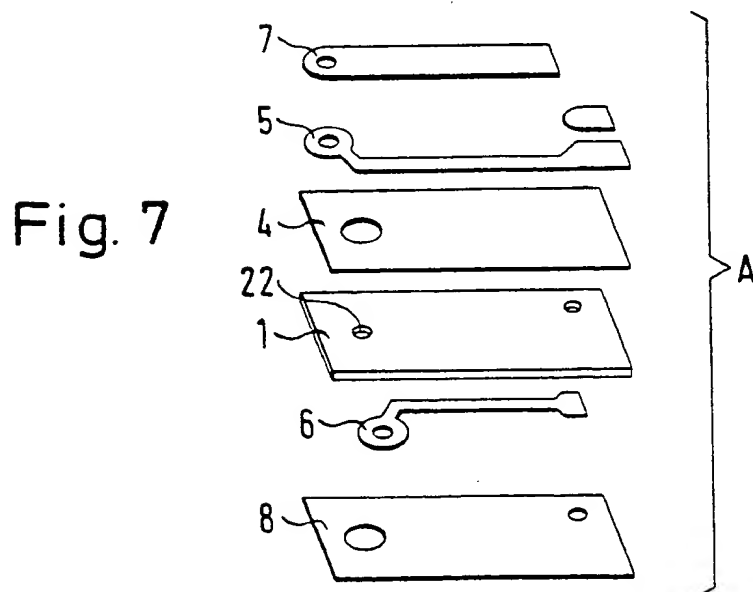
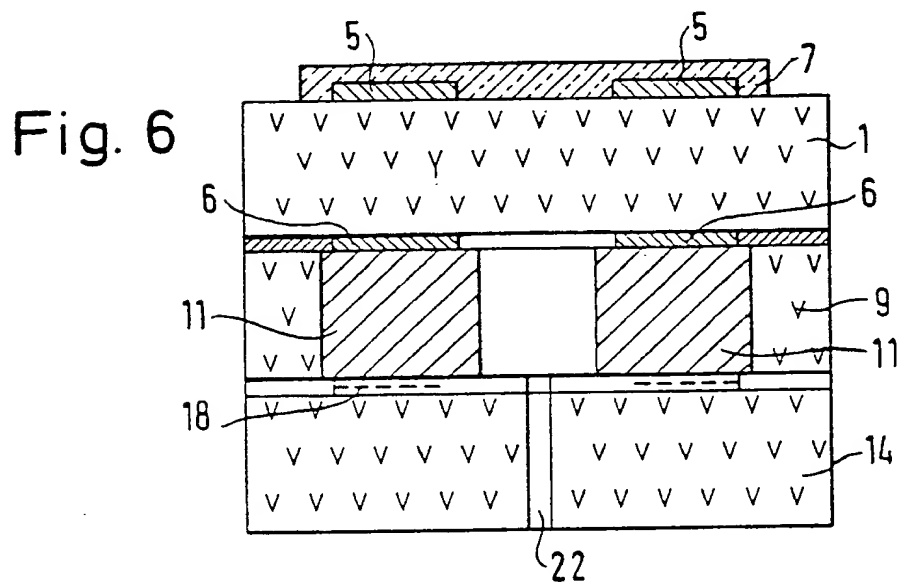
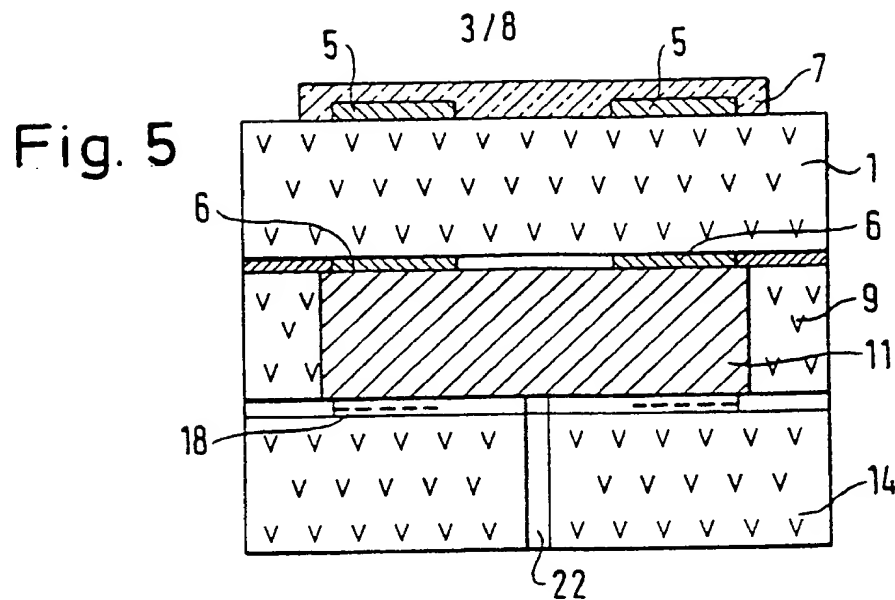


Fig. 8

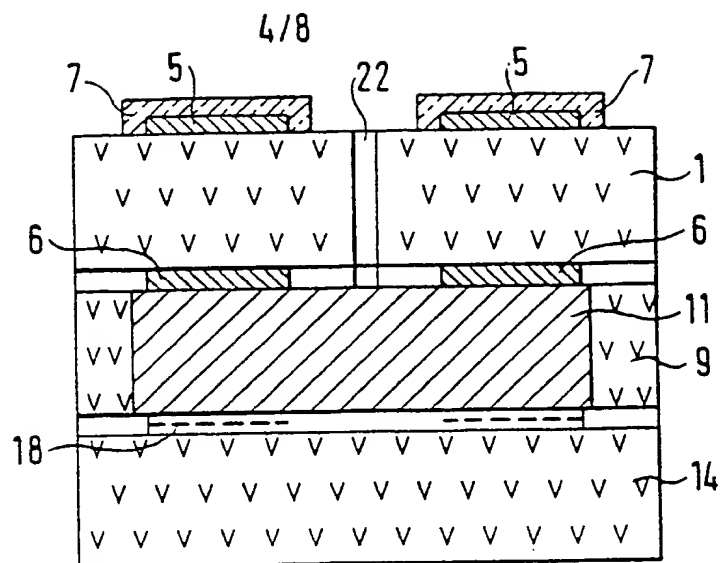


Fig. 9

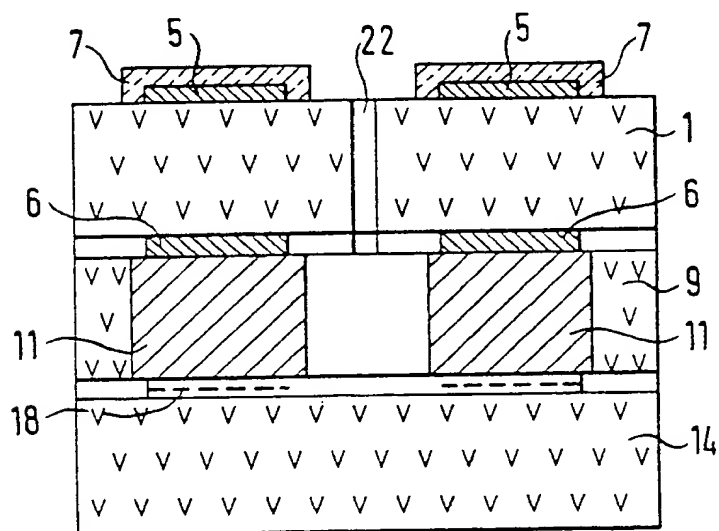


Fig. 10

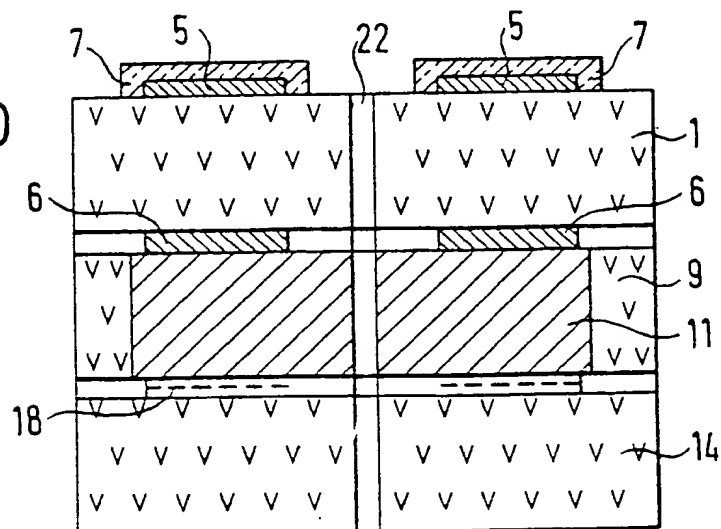


Fig. 11

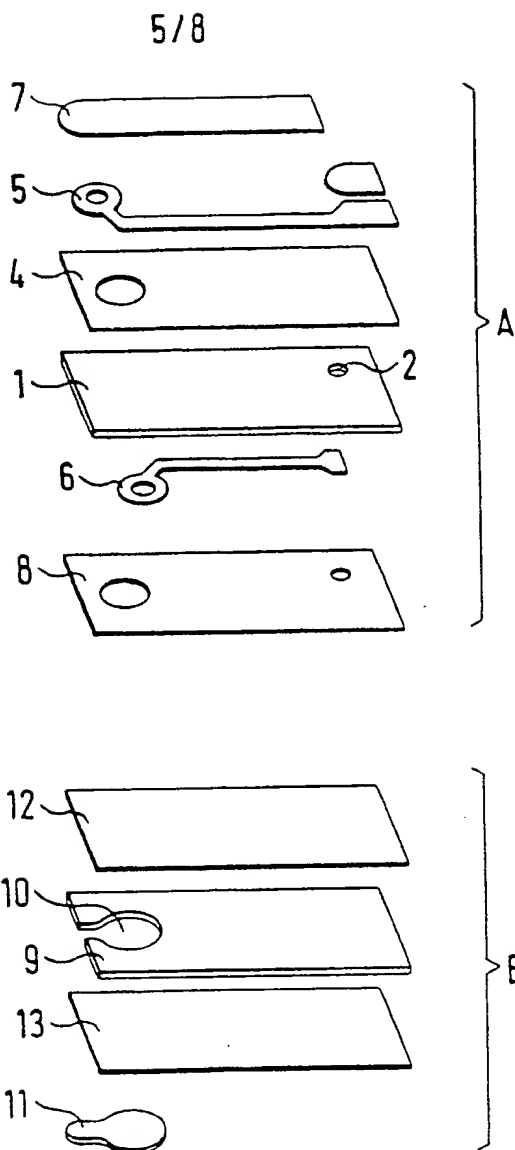
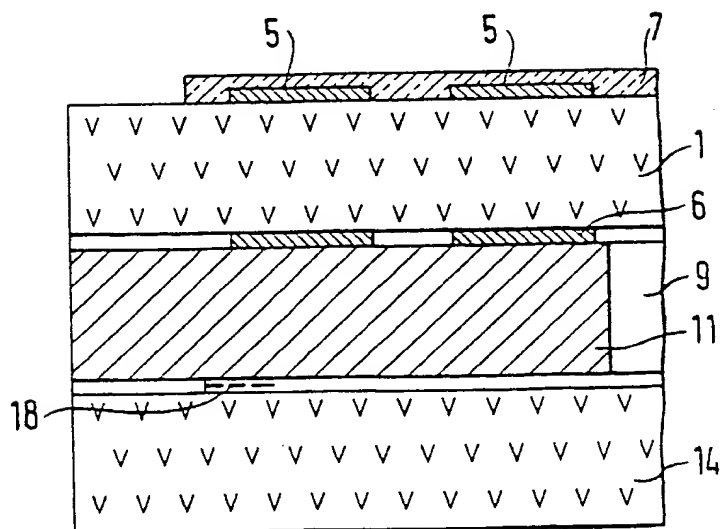
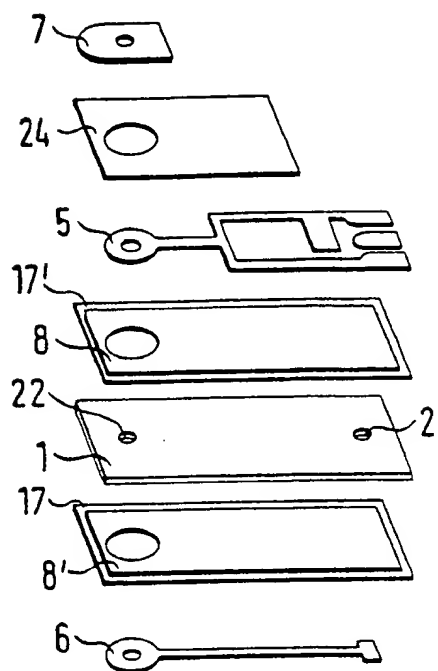


Fig. 12

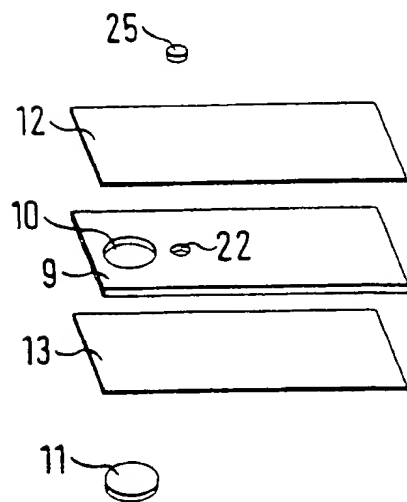


6/8

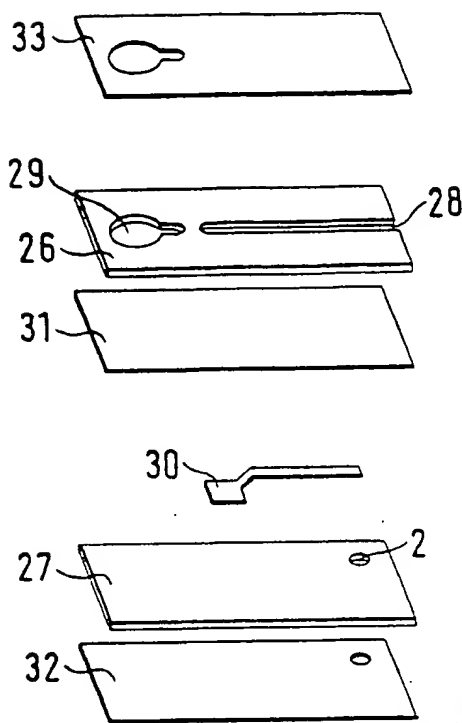
Fig. 13



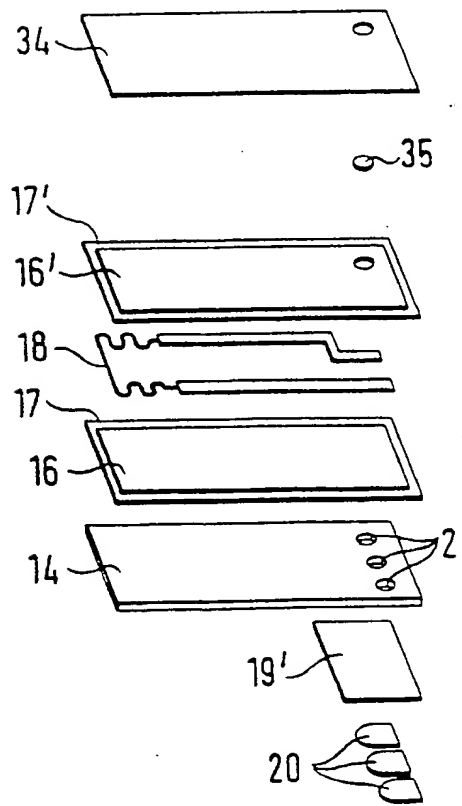
A



B



H



C

Fig. 14

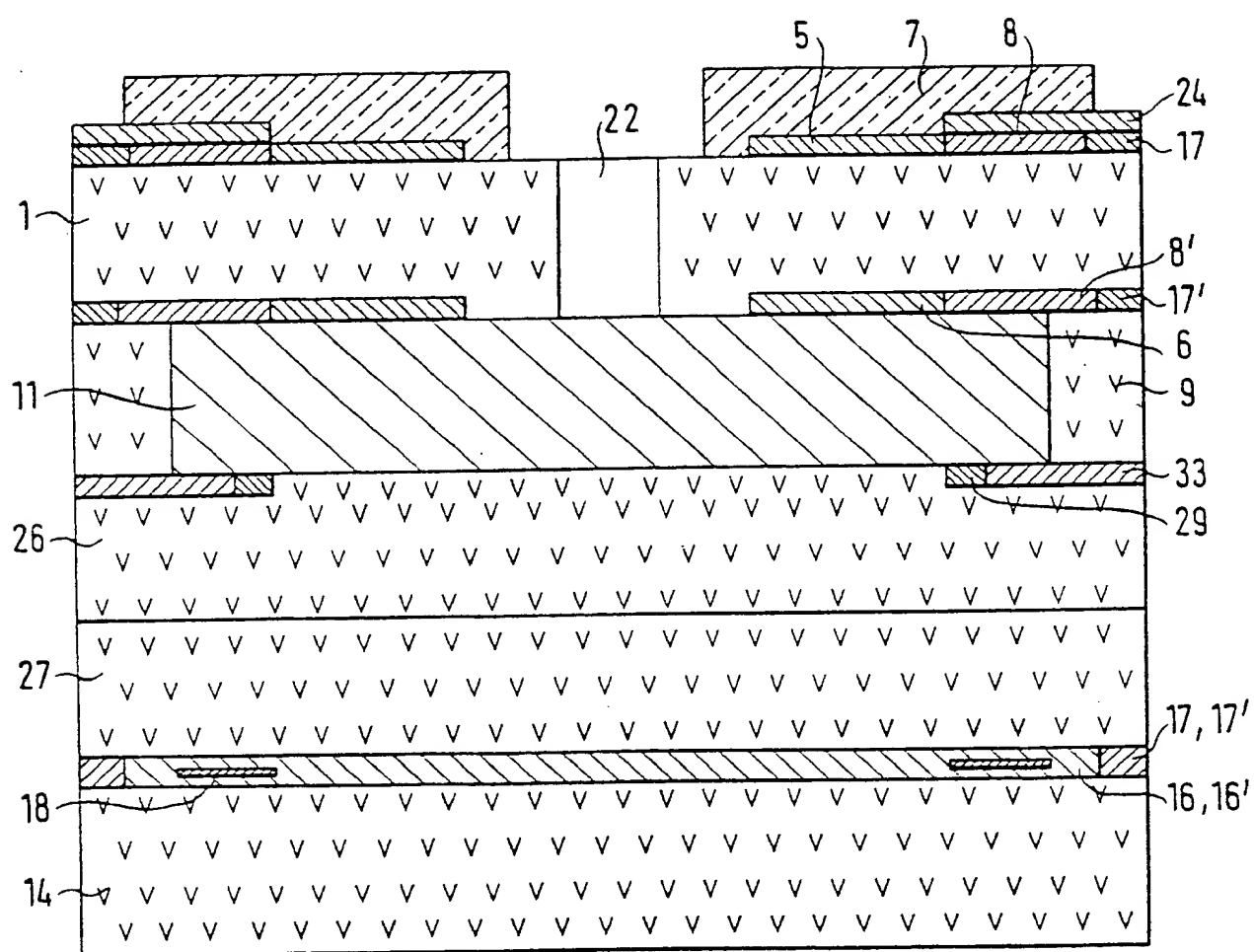
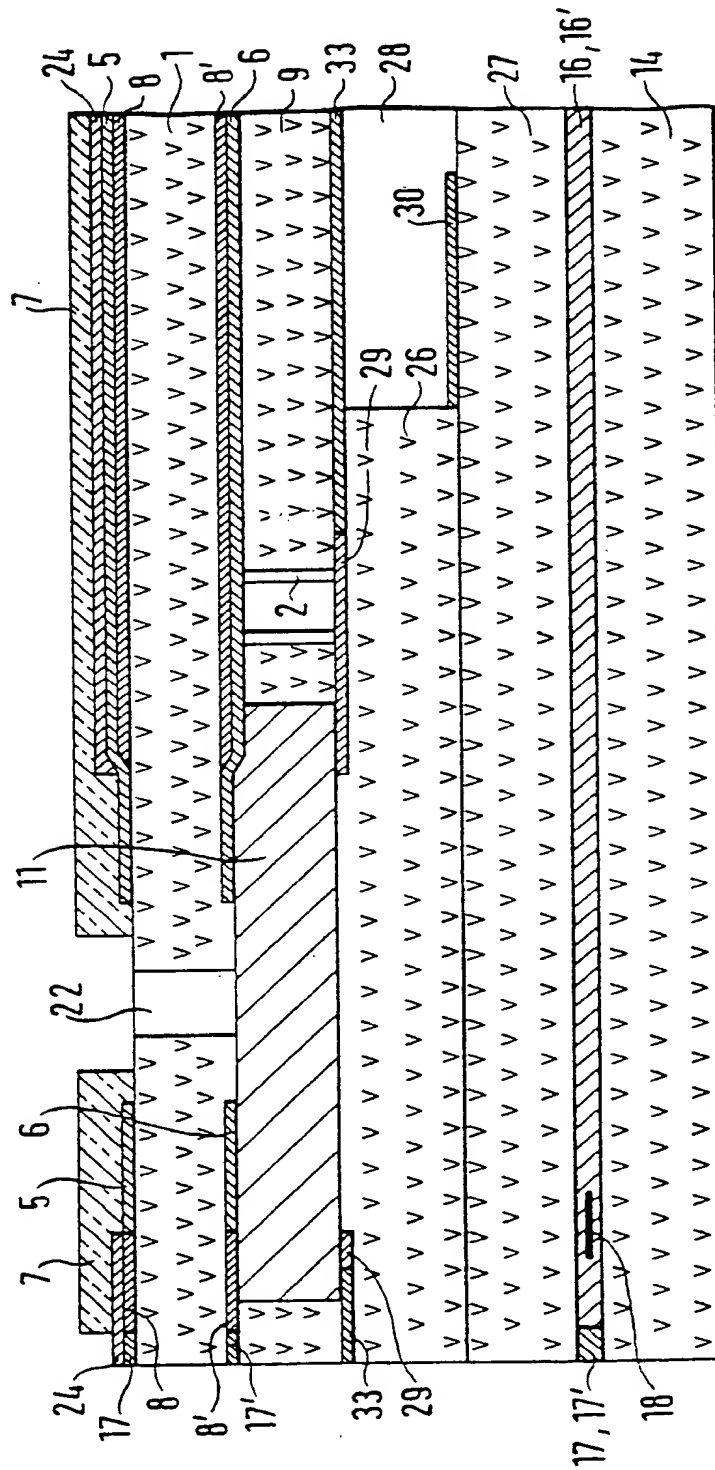


Fig. 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00174

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁴ G 01 N 27/56																							
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; margin-right: 100px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: none;">Classification System</td> <td style="border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding-top: 10px;">Int. Cl. ⁴</td> <td style="border: none; padding-top: 10px;">G 01 N 27/56</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px; font-size: small;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁴	G 01 N 27/56																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int. Cl. ⁴	G 01 N 27/56																						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%; text-align: left;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; text-align: left;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>EP, A, 0259175 (NGK INSULATORS) 9 March 1988, see abstract; claims --</td> <td style="vertical-align: top;">1, 4, 5, 7, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td>EP, A, 0203351 (HITACHI) 3 December 1986 see pages 15-17; claims --</td> <td style="vertical-align: top;">1, 3, 9, 11, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, B, 3728618 (R. BOSCH) 10 March 1988, see column 3, lines 19-68; column 4, lines 1-47 cited in the application --</td> <td style="vertical-align: top;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>EP, A, 0194082 (NGK INSULATORS) 10 September 1986, see page 45, lines 7-27 cited in the application --</td> <td style="vertical-align: top;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>EP, A, 0193379 (NGK SPARK PLUG) 3 September 1986, see column 6, lines 5-39 --</td> <td style="vertical-align: top;">1-12</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: right; vertical-align: bottom;">./.</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	EP, A, 0259175 (NGK INSULATORS) 9 March 1988, see abstract; claims --	1, 4, 5, 7, 13	Y	EP, A, 0203351 (HITACHI) 3 December 1986 see pages 15-17; claims --	1, 3, 9, 11, 13	A	DE, B, 3728618 (R. BOSCH) 10 March 1988, see column 3, lines 19-68; column 4, lines 1-47 cited in the application --	1-13	A	EP, A, 0194082 (NGK INSULATORS) 10 September 1986, see page 45, lines 7-27 cited in the application --	1-12	A	EP, A, 0193379 (NGK SPARK PLUG) 3 September 1986, see column 6, lines 5-39 --	1-12	./.		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																					
Y	EP, A, 0259175 (NGK INSULATORS) 9 March 1988, see abstract; claims --	1, 4, 5, 7, 13																					
Y	EP, A, 0203351 (HITACHI) 3 December 1986 see pages 15-17; claims --	1, 3, 9, 11, 13																					
A	DE, B, 3728618 (R. BOSCH) 10 March 1988, see column 3, lines 19-68; column 4, lines 1-47 cited in the application --	1-13																					
A	EP, A, 0194082 (NGK INSULATORS) 10 September 1986, see page 45, lines 7-27 cited in the application --	1-12																					
A	EP, A, 0193379 (NGK SPARK PLUG) 3 September 1986, see column 6, lines 5-39 --	1-12																					
./.																							
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																							
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">1 June 1989 (01.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">20 June 1989 (20.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</div> </td> </tr> </table>			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">1 June 1989 (01.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">European Patent Office</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">20 June 1989 (20.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</div>																			
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">1 June 1989 (01.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">European Patent Office</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">20 June 1989 (20.06.89)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</div>																						

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE, A, 2938179 (R. BOSCH) 9 April 1981 see claims	1-12
	--	
A	EP, A, 0011530 (THOMSON-CSF) 28 May 1980 see page 10, lines 26-36; page 11, lines 1-27 -----	1-12

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

DE 8900174


SA 27429

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/06/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0259175	09-03-88	JP-A- 63065360	23-03-88
EP-A- 0203351	03-12-86	JP-A- 61241658	27-10-86
		JP-A- 62050658	05-03-87
DE-B- 3728618	10-03-88	WO-A- 8902074	09-03-89
EP-A- 0194082	10-09-86	JP-A- 61194345	28-08-86
		JP-A- 61243355	29-10-86
		US-A- 4645572	24-02-87
EP-A- 0193379	03-09-86	JP-A- 61195338	29-08-86
DE-A- 2938179	09-04-81	JP-A- 56054345	14-05-81
		US-A- 4305803	15-12-81
EP-A- 0011530	28-05-80	FR-A,B 2442444	20-06-80
		JP-A- 55074455	05-06-80
		US-A- 4334510	15-06-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00174

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int Cl 4 G 01 N 27/56		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int Cl 4	G 01 N 27/56	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
Y	EP, A, 0259175 (NGK INSULATORS) 9. März 1988 siehe Zusammenfassung; Patentansprüche --	1, 4, 5, 7, 13
Y	EP, A, 0203351 (HITACHI) 3. Dezember 1986 siehe Seiten 15-17; Patentansprüche --	1, 3, 9, 11, 13
A	DE, B, 3728618 (R. BOSCH) 10. März 1988 siehe Spalte 3, Zeilen 19-68; Spalte 4, Zeilen 1-47 in der Anmeldung erwähnt --	1-13
A	EP, A, 0194082 (NGK INSULATORS) 10. September 1986 siehe Seite 45, Zeilen 7-27 in der Anmeldung erwähnt --	1-12
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Juni 1989		20 JUN 1989
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A, 0193379 (NGK SPARK PLUG) 3. September 1986 siehe Spalte 6, Zeilen 5-39 --	1-12
A	DE, A, 2938179 (R. BOSCH) 9. April 1981 siehe Patentansprüche --	1-12
A	EP, A, 0011530 (THOMSON-CSF) 28. Mai 1980 siehe Seite 10, Zeilen 26-36; Seite 11, Zeilen 1-27 -----	1-12

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8900174
SA 27429

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/06/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0259175	09-03-88	JP-A- 63065360	23-03-88
EP-A- 0203351	03-12-86	JP-A- 61241658	27-10-86
		JP-A- 62050658	05-03-87
DE-B- 3728618	10-03-88	WO-A- 8902074	09-03-89
EP-A- 0194082	10-09-86	JP-A- 61194345	28-08-86
		JP-A- 61243355	29-10-86
		US-A- 4645572	24-02-87
EP-A- 0193379	03-09-86	JP-A- 61195338	29-08-86
DE-A- 2938179	09-04-81	JP-A- 56054345	14-05-81
		US-A- 4305803	15-12-81
EP-A- 0011530	28-05-80	FR-A, B 2442444	20-06-80
		JP-A- 55074455	05-06-80
		US-A- 4334510	15-06-82

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)